

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-225636

(43)Date of publication of application : 25.08.1998

P00NM-085US

(51)Int.Cl.

B01J 23/46  
B01D 53/86  
B01D 53/94  
B01J 20/18  
B01J 29/12  
B01J 29/22

(21)Application number : 09-030898

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 14.02.1997

(72)Inventor : IKEDA YASUO  
HIRATA HIROTO

## (54) WASTE GAS PURIFYING CATALYST

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To further improve the rate of reduction purification of NOx even in the waste gas of lean atmosphere by allowing a first powder carrying Rh on the porous grain and provided with an HC adsorbent in the vicinity and a second powder carrying Pt and an NOx occluding material on the porous grain to coexist in the catalyst.

SOLUTION: Since an HC adsorbent 1 is provided close to a first powder 1 carrying Rh 11 on a porous grain 10, the HC even in the waste gas of lean atmosphere as well as in that of rich atmosphere is absorbed, the adsorbed HC is discharged, and NOx are reduced by the hydrogen generated by the reaction of HC with steam on the first powder 1 under the catalysis of Rh 11. As the sulfur-poisoned NOx occluding material and SOx are reduced by the hydrogen, the NOx occluding material is restored, further sulfur positioning is not caused, and the NOx purifying capacity is remarkably improved. The HC and CO are oxidized and purified by Pt 20 in the lean atmosphere, the NO in the waste gas is simultaneously oxidized into NOx which are occluded in the NOx occluding material, and the discharge of NOx is remarkably reduced.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-225636

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月25日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

B 0 1 J 23/46

3 1 1

B 0 1 J 23/46

3 1 1 A

B 0 1 D 53/86

Z A B

20/18

E

53/94

29/12

Z A B A

B 0 1 J 20/18

29/22

Z A B A

29/12

Z A B

B 0 1 D 53/36

Z A B

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-30898

(22) 出願日

平成9年(1997) 2月14日

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 池田 靖夫

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 平田 裕人

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

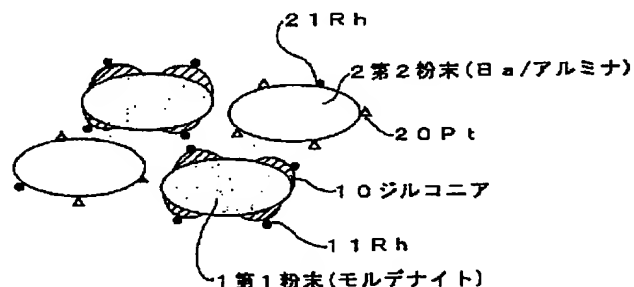
(74) 代理人 弁理士 大川 宏

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【課題】 リーン雰囲気での排ガスにおいてもHCと水蒸気との反応により水素を積極的に生成させ、その水素によりNO<sub>x</sub>還元浄化率を一層向上させる。

【解決手段】 ジルコニア等にRhを担持した部分と、アルミナ等にPtとNO<sub>x</sub>吸蔵材を担持した部分とを混在させてなり、かつRh/ジルコニアの近傍にモルデナイトなどのHC吸着性を有する吸着材1を設けた。リッチ雰囲気中で吸着材1に吸着されたHCがリーン雰囲気中で放出され、それがRhの触媒作用により水蒸気と反応して生成する水素がNO<sub>x</sub>還元に参加し、かつNO<sub>x</sub>吸蔵材の硫黄被毒も防止される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔質粒子に少なくともRhを担持した第1粉末と、多孔質粒子に少なくともPtとNO<sub>x</sub>吸蔵材を担持した第2粉末とを混在させてなる排ガス浄化用触媒であって、

該第1粉末の近傍に炭化水素の吸着性を有する吸着材を設けたことを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項2】 前記第1粉末の前記多孔質粒子が前記吸着材を兼ねていることを特徴とする請求項1記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項3】 前記吸着材は前記第1粉末と前記第2粉末の界面に介在していることを特徴とする請求項1記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項4】 前記吸着材はモノリス担体基材にコートされたコート層を構成し、少なくとも前記第1粉末は該コート層に担持されていることを特徴とする請求項1記載の排ガス浄化用触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、自動車などの内燃機関から排出される排ガスを浄化する排ガス浄化用触媒に関し、さらに詳しくは、酸素過剰の排ガス、すなわち排ガス中に含まれる一酸化炭素(CO)、水素(H<sub>2</sub>)及び炭化水素(HC)等の還元性成分を完全に酸化するのに必要な酸素量より過剰の酸素を含む排ガス中の、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)を効率良く還元浄化できる排ガス浄化用触媒に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より自動車の排ガス浄化用触媒として、理論空燃比(ストイキ)において排ガス中のCO及びHCの酸化とNO<sub>x</sub>の還元とを同時に行って浄化する三元触媒が用いられている。このような三元触媒としては、例えばコーディエライトなどからなる耐熱性基材にγ-アルミナからなる多孔質担体層を形成し、その多孔質担体層に白金(Pt)、ロジウム(Rh)などの触媒貴金属を担持させたものが広く知られている。

【0003】 一方、近年、地球環境保護の観点から、自動車などの内燃機関から排出される排ガス中の二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)が問題とされ、その解決策として酸素過剰雰囲気において希薄燃焼させるいわゆるリーンバーンが有望視されている。このリーンバーンにおいては、燃費が向上するために燃料の使用が低減され、その燃焼排ガスであるCO<sub>2</sub>の発生を抑制することができる。

【0004】 これに対し、従来の三元触媒は、空燃比が理論空燃比(ストイキ)において排ガス中のCO、HC、NO<sub>x</sub>を同時に酸化還元し浄化するものであって、リーンバーン時の排ガスの酸素過剰雰囲気下においては、NO<sub>x</sub>の還元除去に対して十分な浄化性能を示さない。このため、酸素過剰雰囲気下においてもNO<sub>x</sub>を浄化しうる触媒及び浄化システムの開発が望まれてい

た。

【0005】 そこで本願出願人は、先にBaなどのアルカリ土類金属とPtをアルミナなどの多孔質担体に担持した排ガス浄化用触媒(例えば特開平5-317625号公報)を提案している。この排ガス浄化用触媒を用い、空燃比をリーン側からパルス状にストイキ〜リッチ側となるように制御することにより、リーン側ではNO<sub>x</sub>がアルカリ土類金属(NO<sub>x</sub>吸蔵材)に吸蔵され、それがストイキ又はリッチ側でHCやCOなどの還元性成分と反応して浄化されるため、リーンバーンにおいてもNO<sub>x</sub>を効率良く浄化することができる。

【0006】 上記排ガス浄化用触媒におけるNO<sub>x</sub>の浄化反応は、排ガス中のNOを酸化してNO<sub>x</sub>とする第1ステップと、NO<sub>x</sub>吸蔵材上にNO<sub>x</sub>を吸蔵する第2ステップと、NO<sub>x</sub>吸蔵材から放出されたNO<sub>x</sub>を触媒上で還元する第3ステップとからなることがわかっている。しかしながら従来の排ガス浄化用触媒においては、リーン雰囲気においてPtに粒成長が生じ、触媒活性点の減少により上記第1ステップと第3ステップの反応性が低下するという不具合がある。

【0007】 一方、リーン雰囲気におけるこのような粒成長が生じにくい触媒貴金属として、Rhが知られているが、酸化能はPtには及ばない。そこでPtとRhを併用することが考えられている。ところがPtとRhを併用すると、Ptの酸化能が低下するという不具合があることが明らかとなった。そのため、Rhの添加量が多くなるにつれてNOを酸化してNO<sub>x</sub>とする第1ステップの反応性が低下し、第2ステップにおけるNO<sub>x</sub>の吸蔵能も低下する。またRhはNO<sub>x</sub>吸蔵材との相性が悪く、RhとNO<sub>x</sub>吸蔵材とが共存するとNO<sub>x</sub>吸蔵材及びRhの特性が十分に発揮できないという問題もある。

【0008】 そこで本願出願人は、特願平8-152245号(本願出願時未公開)において、多孔質粒子にRhを担持した第1粉末と、多孔質粒子にPtとNO<sub>x</sub>吸蔵材を担持した第2粉末とを混在させてなる排ガス浄化用触媒を提案している。このような構成とした排ガス浄化用触媒によれば、PtとNO<sub>x</sub>吸蔵材とは近接担持され、RhとPtとは分離担持されている。したがって、Rhの近接によりPtの酸化能が低下する不具合が防止されている。また、PtとNO<sub>x</sub>吸蔵材とが近接担持されていることで、Ptにより排ガス中のNOが酸化されてNO<sub>x</sub>となる第1ステップと、NO<sub>x</sub>吸蔵材にNO<sub>x</sub>を吸蔵する第2ステップとが円滑に行われる。

【0009】 そして第1粉末と第2粉末とが混在した状態であるので、離間した状態といえどもRhは第2粉末とある程度近接している。したがってNO<sub>x</sub>吸蔵材から放出されたNO<sub>x</sub>は、Rhにより還元されて浄化される。また、RhはPtと比較してリーン雰囲気中における粒成長が著しく小さい。したがってRhの存在により三元活性の耐久性が向上する。またRhはNO<sub>x</sub>吸蔵材

と分離して担持されているため、相互の相性の悪さが解消され、 $\text{NO}_x$  吸蔵材及びRhの性能が低下するのが防止される。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記提案の排ガス浄化用触媒が高い $\text{NO}_x$  浄化能を示す理由を解明すべくさらなる検討を行った結果、第1粉末上でリッチ時に排ガス中のHCと水蒸気との反応が生じて水素が生成し、この水素が $\text{NO}_x$  の還元に寄与していることが明らかとなった。

【0011】すなわち、第1粉末上で排ガス中のHCに水蒸気改質反応が生じ、水素が生成する。この水素がリッチ時に $\text{NO}_x$  吸蔵材から放出された $\text{NO}_x$  を還元するため、上記第3ステップの反応が促進される。また、排ガス中の $\text{SO}_x$  が $\text{NO}_x$  吸蔵材と反応して硫酸塩を生成し、その結果 $\text{NO}_x$  吸蔵材の $\text{NO}_x$  吸蔵能が消失するといういわゆる硫黄被毒の現象が生じる場合があるが、生成した水素により $\text{SO}_x$  が還元されるため硫黄被毒が防止される。また硫黄被毒を受けた $\text{NO}_x$  吸蔵材も水素により還元され、 $\text{NO}_x$  吸蔵能が復活するという効果もある。したがって、 $\text{NO}_x$  吸蔵材の $\text{NO}_x$  吸蔵能が高く維持されるため、上記第3ステップの反応が促進される。

【0012】ところが、HCと水蒸気との反応は、当然排ガス中にHCが含まれていないと生じず、酸素過剰のリーン雰囲気では水素生成反応がほとんど生じない。つまりリーン雰囲気では酸素が過剰に存在するため、HCはほとんど $\text{H}_2\text{O}$  と $\text{CO}_2$  に酸化され、一部水素の生成があったとしても、過剰の酸素とただちに反応して $\text{H}_2\text{O}$  となってしまう。そのためリーンバーンエンジンなどリーン雰囲気が大部分の運転条件の排ガスを浄化する場合においては、上記水素生成反応が有効に利用されないという不具合があった。

【0013】本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、リーン雰囲気の排ガスにおいてもHCと水蒸気との反応により水素を積極的に生成させ、その水素により $\text{NO}_x$  還元浄化率を一層向上させることを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する請求項1に記載の排ガス浄化用触媒の特徴は、多孔質粒子に少なくともRhを担持した第1粉末と、多孔質粒子に少なくともPtと $\text{NO}_x$  吸蔵材を担持した第2粉末とを混在させてなる排ガス浄化用触媒であって、第1粉末の近傍にHCの吸着性を有する吸着材を設けたことにある。

【0015】上記排ガス浄化用触媒をさらに具体化する請求項2に記載の排ガス浄化用触媒の特徴は、請求項1に記載の排ガス浄化用触媒において、第1粉末の多孔質粒子が吸着材を兼ねていることにある。また上記排ガス浄化用触媒をさらに具体化する請求項3に記載の排ガス

媒において、吸着材は第1粉末と第2粉末の界面に介在していることにある。

【0016】そして上記排ガス浄化用触媒をさらに具体化する請求項4に記載の排ガス浄化用触媒の特徴は、請求項1に記載の排ガス浄化用触媒において、吸着材はモノリス担体基材にコートされたコート層を構成し、少なくとも第1粉末はコート層に担持されていることにある。

【0017】

10 【発明の実施の形態】本発明の排ガス浄化用触媒では、第1粉末の近傍にHCの吸着性を有する吸着材を設けている。したがって、リッチ雰囲気において排ガス中に多量に存在するHCが吸着材に吸着される。そしてリッチ雰囲気のみならずリーン雰囲気においても、吸着されていたHCが吸着材から放出され、Rhの作用により第1粉末上でHCと水蒸気との反応が生じ水素が生成する。

【0018】したがって、リーン雰囲気においても生成した水素により $\text{NO}_x$  が還元され、 $\text{NO}_x$  浄化性能が向上する。さらに硫黄被毒された $\text{NO}_x$  吸蔵材も水素によって還元され、かつ $\text{SO}_x$  も還元されるため、 $\text{NO}_x$  吸蔵材の硫黄被毒が解消され $\text{NO}_x$  吸蔵能が回復するとともに新たな硫黄被毒が防止される。これにより $\text{NO}_x$  浄化能が格段に向上する。

【0019】また本発明の排ガス浄化触媒では、リーン雰囲気において、PtによりHC及びCOが酸化浄化される。それと同時に、Ptにより排ガス中のNOが酸化されて $\text{NO}_x$  となる第1ステップと、 $\text{NO}_x$  吸蔵材に $\text{NO}_x$  を吸蔵する第2ステップとが行われる。この時、Ptと $\text{NO}_x$  吸蔵材とが近接担持され、RhはPtと分離して担持されているため、Rhの近接によりPtの酸化能が低下するような不具合がなく、第1ステップ及び第2ステップは円滑に行われる。

【0020】そして一時的にストイキ〜リッチ雰囲気に変化させることにより、 $\text{NO}_x$  吸蔵材に吸蔵されていた $\text{NO}_x$  が放出され、Pt及びRhの触媒作用により排ガス中のHC及びCOと反応することで、 $\text{NO}_x$  が還元浄化されるとともにHC及びCOが酸化浄化される。多孔質粒子としては、第1粉末、第2粉末ともにアルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、シリカーアルミナ、ゼオライトなどから選択することができる。このうちの一種でもよいし複数種類を混合あるいは複合化して用いることもできる。なお、耐熱性、またZrはRhとの相性が良いことなどの理由により、第1粉末にはアルミナ、ジルコニア、あるいはジルコニア−アルミナを用い、第2粉末にはアルミナを用いることが好ましい。

【0021】多孔質粒子の粒径は、第1粉末と第2粉末ともに1〜100 $\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。粒径が1 $\mu\text{m}$ より小さいとRhとPtを分離担持した効果を得にくく、100 $\mu\text{m}$ より大きくなると、第1粉末と第2粉末の間の作用が小さくなる。また、多孔質粒子の粒径は、

第1粉末と第2粉末とではほぼ同一の粒径とすることが望ましい。粒径に大きな差があると、小さな粒子が大きな粒子の間に細密充填されるため、RhとPt及びNO<sub>x</sub>吸蔵材が近接する確率が高くなるからである。

【0022】第1粉末のRhの担持量としては、多孔質粒子120g当たり0.05～20gの範囲が望ましい。Rhの担持量が0.05g/120gより少ないと耐久性が低下し、20g/120gより多く担持しても効果が飽和するとともにコストの増大を招く。なお、Rh以外にPt、Pd、Irなどを併担持することもできる。その担持量は、Rhとの合計で上記範囲とすればよい。

【0023】また第2粉末のPtの担持量としては、多孔質粒子120g当たり0.1～10gの範囲が望ましい。Ptの担持量が0.1g/120gより少ないとHC、CO及びNO<sub>x</sub>の浄化率が低下し、10g/120gより多く担持しても効果が飽和するとともにコストの増大を招く。なお第2粉末には、PtとともにRhやPdを担持させることもできる。その担持量は、Ptとの合計で上記範囲とすればよい。

【0024】NO<sub>x</sub>吸蔵材としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属から選ばれる少なくとも一種の元素を用いることができる。アルカリ金属としてはリチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、セシウム(Cs)が挙げられる。また、アルカリ土類金属とは周期表2A族元素をいい、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)が挙げられる。また希土類金属としてはランタン(La)、セリウム(Ce)、プラセオジウム(Pr)などが挙げられる。

【0025】このNO<sub>x</sub>吸蔵材の第2粉末中の担持量としては、多孔質粒子120g当たり0.05～5.0モルの範囲が望ましい。NO<sub>x</sub>吸蔵材の担持量が0.05モル/120gより少ないとNO<sub>x</sub>浄化率が低下し、5.0モル/120gより多く担持しても効果が飽和する。第1粉末と第2粉末の混合比は、RhとPtの重量比換算で第1粉末：第2粉末＝0.05：1～1：1の範囲が好ましい。また多孔質粒子として例えば第1粉末と第2粉末ともにアルミナを用いた場合には、アルミナの重量比換算で第1粉末：第2粉末＝0.1：1～2：1の範囲が好ましい。これらの範囲から外れると、上記したRh及びPtの過不足の場合と同様の不具合が発生する場合がある。

【0026】なお、少なくとも第1粉末においては、多孔質粒子にRhとともにFe、Ni及びCoから選ばれる遷移金属を担持させることが好ましい。この遷移金属により、排ガス中のCOと水との水性ガスシフト反応が生じ、発生した水素ガスによりNO<sub>x</sub>が還元されるという格別な効果が生まれる。したがってNO<sub>x</sub>浄化率が一層向上する。

【0027】この遷移金属は、第2粉末の多孔質粒子に担持することもできるが、第1粉末の多孔質粒子にRhとともに担持することが好ましい。この遷移金属の担持量は、多孔質粒子120g当たり0.01～0.5モルの範囲とすることが望ましい。遷移金属の担持量が0.01モル/120gより少ないと担持した効果が現れず、0.5モル/120gより多く担持しても効果が飽和するとともに貴金属の作用を低下させる。

【0028】なお、遷移金属を担持した多孔質粒子には、さらにSi及びMgの少なくとも一方からなる助触媒を担持することも好ましい。この助触媒を担持することにより、水素生成反応が促進される効果が加わる。この助触媒の担持量としては、多孔質粒子120g当たり0.01～0.5モルの範囲とすることが望ましい。助触媒の担持量が0.01モル/120gより少ないと担持した効果が現れず、0.5モル/120gより多く担持しても効果が飽和する。

【0029】HCの吸着性を有する吸着材としては、ゼオライトが代表的に例示される。ゼオライトには、Y型、A型、X型、ZSM-5、シリカライト、モルデナイト、フェリエライトなどがあり、いずれも高いHC吸着性を有している。中でも、Y型ゼオライト、ZSM-5、シリカライト及びモルデナイトは、特に高いHC吸着性を有しているので、これらから選択して用いることが好ましい。

【0030】HCと水蒸気との反応率を高めて水素の生成率を高めるには、リーン雰囲気時においてHCの供給源となる吸着材を、HCと水蒸気との反応活性点である第1粉末と近接させる必要がある。具体的には、第1粉末の多孔質粒子が吸着材を兼ねるように構成することができる。例えば多孔質粒子をゼオライトから形成しそれに少なくともRhを担持すれば、リッチ雰囲気においてHCが多孔質粒子に吸着し、リッチ雰囲気のみならずリーン雰囲気においても、多孔質粒子から放出されたHCは第1粉末上でただちに水蒸気と反応して水素が生成する。

【0031】また、吸着材が第1粉末と第2粉末の界面に介在するように構成してもよい。例えば粒子状の吸着材を第1粉末及び第2粉末と混合して触媒を構成する。このようにすれば、第1粉末と第2粉末の界面に吸着材が介在し、リッチ雰囲気においてHCが吸着材に吸着し、リーン雰囲気において吸着材から放出されたHCは第1粉末上でただちに水蒸気と反応して水素が生成する。

【0032】さらに、モノリス担体基材にコートされたコート層を吸着材から形成し、第1粉末をコート層に担持させることもできる。また場合によっては、第1粉末と吸着材粉末からコート層を形成してもよいし、コート層に第1粉末を担持してもよい。このようにすれば、リッチ雰囲気においてHCがコート層に吸着し、リッチ雰

囲気のみならずリーン雰囲気においても、コート層から放出されたHCは第1粉末上でただちに水蒸気と反応して水素が生成する。

【0033】本発明の排ガス浄化用触媒を形成するには、例えば吸着材粉末にRhを担持して第1粉末を調製し、この第1粉末と第2粉末の混合物を定法によりペレット化してペレット触媒とすることができる。また混合物を主成分とするスラリーを、コーディエライトなどから形成されたモノリス担体基材や金属箔からなるハニカム担体基材にコートし焼成して触媒とすることもできる。

【0034】また吸着材を含まない第1粉末と、第2粉末及び吸着材粉末の混合物からペレットやコート層を形成してもよい。さらに、モノリス担体基材などに吸着材のコート層を形成し、このコート層に第1粉末と第2粉末の混合物を担持させることもできる。なお、吸着材に第1粉末と第2粉末を担持するには、ジルコニウム塩やアルミニウム塩の水溶液にゼオライトを懸濁させ、アルカリを用いてpHを塩基性にしてゼオライト上に沈殿させる沈着法、ジルコニウムやアルミニウムのアルコキシドを加水分解してゼオライトに担持するゾルゲル法などが利用できる。

【0035】そして本発明の排ガス浄化用触媒では、酸素過剰のリーン雰囲気において第2粉末のPtによりNOが酸化されてNO<sub>x</sub>となり、Ptと近接担持されたNO<sub>x</sub>吸蔵材にNO<sub>x</sub>が速やかに吸蔵される。ここでPtはRhと分離担持されているため、Ptの酸化能力が阻害されるのが防止され、NOは円滑にNO<sub>x</sub>となる。またNO<sub>x</sub>吸蔵材はRhと分離担持されているので、NO<sub>x</sub>吸蔵能の低下が防止されている。したがってNO<sub>x</sub>はNO<sub>x</sub>吸蔵材に円滑に吸蔵され、外部への放出が防止されている。また排ガス中のHC及びCOは、Pt及びRhの触媒作用により存在する過剰の酸素と反応して容易に酸化浄化される。

【0036】そしてストイキ〜リッチ雰囲気において、NO<sub>x</sub>吸蔵材からNO<sub>x</sub>が放出され、放出されたNO<sub>x</sub>は、Pt及びRhの触媒作用により排ガス中のHC、COさらには第2粉末上で生成した水素と反応しN<sub>2</sub>となって還元浄化される。このとき、Ptに粒成長が生じて還元能力が低下していたとしても、RhはNO<sub>x</sub>の還元能力に優れているためNO<sub>x</sub>は円滑に還元浄化される。

【0037】一方、ストイキ〜リッチ雰囲気においては、排ガス中のHCが吸着材に吸着蓄積される。そして酸素過剰のリーン雰囲気においては吸着材からHCが放出され、HCが水蒸気と反応して生成した水素がNO<sub>x</sub>を還元浄化するとともに、硫黄被毒されたNO<sub>x</sub>吸蔵材を還元してNO<sub>x</sub>吸蔵能力が復活し、水素がSO<sub>x</sub>を還元することでNO<sub>x</sub>吸蔵材の新たな硫黄被毒が防止される。

【0038】したがって本発明の排ガス浄化用触媒によ

れば、リッチ雰囲気ばかりでなくリーン雰囲気においても水素を発生させることが可能となり、NO<sub>x</sub>浄化性能が格段に向上する。

【0039】

【実施例】以下、試験例、実施例及び比較例により本発明を一層具体的に説明する。

（試験例）各種多孔質粒子にRhを担持した触媒について、リッチ雰囲気とリーン雰囲気における水素生成量を調査した。

10 【0040】＜Rh/ジルコニア触媒（触媒1）＞ジルコニア粉末120gを所定濃度の硝酸ロジウム水溶液の所定量に混合し、所定時間攪拌後、濾過し、110℃で3時間乾燥後400℃で1時間焼成してRhを担持した。Rhの担持量は、ジルコニア粉末120gに対して0.5gである。

20 【0041】＜Rh/ジルコニア モルデナイト触媒（触媒2）＞モルデナイト203粉末60gを所定濃度のオキシ硝酸ジルコニウム水溶液に懸濁させ、これにアンモニア水を添加してpHを8以上に調整した。これを濾過し、110℃で乾燥後500℃で1時間焼成して、モルデナイト203粉末60gにジルコニア60gが担持されたジルコニア モルデナイト粉末を調製した。

【0042】このジルコニア モルデナイト粉末120gを所定濃度の硝酸ロジウム水溶液の所定量に混合し、所定時間攪拌後、濾過し、110℃で3時間乾燥後400℃で1時間焼成してRhを担持した。Rhの担持量は、ジルコニア モルデナイト粉末120gに対して0.5gである。

30 ＜Rh/ジルコニア Y型ゼオライト触媒（触媒3）＞USY410粉末60gを所定濃度のオキシ硝酸ジルコニウム水溶液に懸濁させ、これにアンモニア水を添加してpHを8以上に調整した。これを濾過し、110℃で乾燥後500℃で1時間焼成して、USY410粉末60gにジルコニア60gが担持されたジルコニア Y型ゼオライト粉末を調製した。

40 【0043】このジルコニア Y型ゼオライト粉末120gを所定濃度の硝酸ロジウム水溶液の所定量に混合し、所定時間攪拌後、濾過し、110℃で3時間乾燥後400℃で1時間焼成してRhを担持した。Rhの担持量は、ジルコニア Y型ゼオライト粉末120gに対して0.5gである。

50 ＜Rh/アルミナ ジルコニア Y型ゼオライト触媒A（触媒4）＞USY410粉末60gを所定濃度のアルミニウムイソプロポキシドとジルコニウムイソプロポキシドの2-プロパノール溶液（Al/Zr比=1/1）に懸濁させ、80℃で環流させた。これに所定濃度の2-プロパノール水溶液を滴下攪拌し、USY410粉末表面上で加水分解させ、110℃で20時間真空乾燥し500℃で1時間焼成してUSY410粉末60g上にアルミナ ジルコニア複合酸化物60gを担持した。

【0044】得られたアルミナ ジルコニア Y型ゼオライト粉末120gを所定濃度の硝酸ロジウム水溶液の所定量に混合し、所定時間攪拌後、濾過し、110℃で3時間乾燥後400℃で1時間焼成してRhを担持した。Rhの担持量は、アルミナ ジルコニア Y型ゼオライト粉末120gに対して0.5gである。

＜Rh/アルミナ ジルコニア Y型ゼオライト触媒B（触媒5）＞USY410粉末60gを所定濃度のオキシ硝酸ジルコニウムと硝酸アルミニウムの混合水溶液（Al/Zr比=1/1）に懸濁させ、これにアンモニア水を添加してpHを8以上に調整した。これを濾過し、110℃で乾燥後500℃で1時間焼成して、USY410粉末60g上にアルミナ ジルコニア複合酸化物gを担持した。

【0045】得られたアルミナ ジルコニア Y型ゼオ

ライト粉末120gを所定濃度の硝酸ロジウム水溶液の所定量に混合し、所定時間攪拌後、濾過し、110℃で3時間乾燥後400℃で1時間焼成してRhを担持した。Rhの担持量は、アルミナ ジルコニア Y型ゼオライト粉末120gに対して0.5gである。

＜水素生成量の評価＞以上の5種類の触媒をそれぞれベレット化し、それぞれの水素生成量を評価した。実験は、表1に示すリッチ雰囲気とリーン雰囲気の2種類のガスを、図1に示す流通式反応器にそれぞれ7リットル流通させて300～600℃の各入ガス温度で反応させ、出ガス中の水素濃度をガスクロマトグラフィーにて定量した。結果を図2及び図3に示す。

【0046】

【表1】

	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	CO	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>
リッチ	6700ppmC	100ppm	0.6%	3.0%	バランス
リーン	6700ppmC	100ppm	3.0%	3.0%	バランス

図2及び図3より、ゼオライトを含む触媒2～触媒5は、リッチ雰囲気において低温から効率よく水素を生成し、リーン雰囲気においても水素が生成していることがわかる。一方、ゼオライトを含まない触媒1では、リッチ雰囲気では水素を生成しているものの、リーン雰囲気では水素を全く生成していないこともわかる。

【0047】そして、酸素過剰のリーン雰囲気においても、触媒2～触媒5では高温域で水素の存在が認められ、生成した水素が完全に酸化されずに残存していることがわかる。したがって、この残存水素をNO<sub>x</sub>の還元

に用いることが考えられる。  
（実施例1）図4に本実施例の排ガス浄化用触媒の要部を示す。この排ガス浄化用触媒は、ハニカム形状のモノリス担体と、モノリス担体表面に形成されたコート層とからなり、コート層は図4に示すように第1粉末1と第2粉末2が混在して構成されている。

【0048】第1粉末1はモルデナイトからなり、ジルコニア10が担持されているとともに、ジルコニア10にはRh11が担持されている。また第2粉末2はBaが均一担持されたアルミナからなり、Pt20と微量のRh21が担持されている。以下、この排ガス浄化用触媒の製造方法を説明して構成の詳細な説明に代える。

【0049】＜第1粉末の調製＞モルデナイト203粉末300gを所定濃度のオキシ硝酸ジルコニウム水溶液に懸濁させ、これにアンモニア水を添加してpHを8以上に調整した。これを濾過し、110℃で乾燥後500℃で1時間焼成して、USY410粉末300gにジルコニア300gが担持されたジルコニア Y型ゼオライ

ト粉末を調製した。

【0050】このジルコニア Y型ゼオライト粉末600gを所定濃度の硝酸ロジウム水溶液の所定量に混合し、所定時間攪拌後、濾過し、110℃で3時間乾燥後400℃で1時間焼成してRhを担持した。Rhの担持量は、ジルコニア Y型ゼオライト粉末600gに対して1.5gである。なお、硝酸ロジウム水溶液ではモルデナイトに担持できないため、Rhはジルコニアに選択的に担持された。

【0051】＜第2粉末の調製＞アルミナ粉末1000gに所定濃度の酢酸バリウム水溶液の所定量を含浸させ、110℃で3時間乾燥後、500℃で1時間焼成しBaを担持した。Baの担持量は、アルミナ粉末1000g当たり1.7molである。次に、上記で得られたBa担持アルミナ粉末を、濃度20g/Lの重炭酸アンモニウム水溶液8リットルに15分間浸漬し、濾過後110℃で3時間乾燥した。これによりBaは炭酸バリウムとなってアルミナ粉末に均一に担持された。

【0052】このBa/アルミナ粉末に、所定濃度のジニトロジアンミン白金硝酸水溶液の所定量を含浸させ、110℃で3時間乾燥後250℃で2時間乾燥してPtを担持した。Ptの担持量はBa/アルミナ粉末1000g当たり16.7gである。さらに、得られたPt/Ba/アルミナ粉末を所定濃度の硝酸ロジウム水溶液の所定量に混合し、所定時間攪拌後、濾過し、110℃で3時間乾燥後400℃で1時間焼成してRhを担持した。Rhの担持量は、Pt/Ba/アルミナ粉末1000gに対して0.83gである。



【0053】＜触媒の調製＞上記第1粉末と第2粉末をそれぞれ全量均一に混合し、水を加えてスラリーを調製した。そして容積1.3Lのコーディエライト製ハニカム形状のモノリス担体基材を用意し、スラリーに浸漬後引き上げて余分なスラリーを吹き払い、乾燥 焼成してコート層を形成して本実施例の排ガス浄化用触媒を調製した。スラリーのコート量はモノリス担体基材1リットル当たり240gである。

【0054】（実施例2）

＜第1粉末の調製＞USY410粉末300gを所定濃度のアルミニウムイソプロポキシドとジルコニウムイソプロポキシドの2-プロパノール溶液（Al/Zr比＝1/1）に懸濁させ、80℃で環流させた。これに所定濃度の2-プロパノール水溶液を滴下 攪拌し、USY410粉末表面上で加水分解させ、110℃で20時間真空乾燥し500℃で1時間焼成してUSY410粉末300g上にアルミナ ジルコニア複合酸化物300gを担持した。

【0055】得られたアルミナ ジルコニア Y型ゼオライト粉末600gを所定濃度の硝酸ロジウム水溶液の所定量に混合し、所定時間攪拌後、濾過し、110℃で3時間乾燥後400℃で1時間焼成してRhを担持した。Rhの担持量は、アルミナ ジルコニア Y型ゼオライト粉末600gに対して1.5gである。

＜触媒の調製＞上記第1粉末と実施例1と同様の第2粉末をそれぞれ全量均一に混合し、水を加えてスラリーを調製した。そして実施例1と同様のモノリス担体基材を用意し、スラリーに浸漬後引き上げて余分なスラリーを吹き払い、乾燥 焼成してコート層を形成して本実施例の排ガス浄化用触媒を調製した。スラリーのコート量はモノリス担体基材1リットル当たり240gである。

【0056】（実施例3）図5に本実施例の排ガス浄化用触媒の要部を示す。この排ガス浄化用触媒は実施例1と同様にモノリス担体基材とコート層とからなり、コート層は第1粉末3と実施例1と同様の第2粉末2及びモルデナイト粉末4とから構成されている。第1粉末3はジルコニアからなり、Rh30が担持されている。モルデナイト粉末4には何も担持されていない。つまり、第1粉末3と第2粉末2の界面には、モルデナイト粉末4が介在している。

【0057】＜第1粉末の調製＞ジルコニア粉末300gを所定濃度の硝酸ロジウム水溶液の所定量に混合し、所定時間攪拌後、濾過し、110℃で3時間乾燥後400℃で1時間焼成してRhを担持した。Rhの担持量は、ジルコニア粉末300gに対して1.5gである。

【0058】＜触媒の調製＞上記第1粉末全量と、実施例1と同様の第2粉末全量と、モルデナイト203粉末300gとを均一に混合し、水を加えてスラリーを調製した。そして実施例1と同様のモノリス担体基材を用意し、スラリーに浸漬後引き上げて余分なスラリーを吹き

払い、乾燥 焼成してコート層を形成して本実施例の排ガス浄化用触媒を調製した。スラリーのコート量はモノリス担体基材1リットル当たり240gである。

【0059】（実施例4）図6に本実施例の排ガス浄化用触媒の要部を示す。この排ガス浄化用触媒は実施例1と同様のモノリス担体基材100と、その表面に形成された第1コート層5と、第1コート層5表面に形成された第2コート層とから構成されている。第1コート層5はモルデナイト粉末4から構成され、第2コート層6は実施例3と同様の第1粉末3と、実施例1と同様の第2粉末2とが混在して形成されている。

【0060】＜触媒の調製＞実施例1と同様のモノリス担体基材100を用意し、モルデナイト203のスラリーを用いたこと以外は実施例1と同様に第1コート層5を形成した。第1コート層5の形成量は、担体基材1リットル当たり45gである。次に実施例3と同様の第1粉末3と実施例1と同様の第2粉末2をそれぞれ全量均一に混合し、水を加えてスラリーを調製した。そして上記の第1コート層5が形成されたハニカム担体基材表面に、実施例1と同様に第2コート層6を形成した。第2コート層6のコート量はモノリス担体基材1リットル当たり195gである。

【0061】（比較例）図7に本比較例の排ガス浄化用触媒の要部を示す。この排ガス浄化用触媒は実施例1と同様にモノリス担体基材とコート層とからなり、コート層は実施例3と同様の第1粉末3と実施例1と同様の第2粉末2とから構成されている。

＜触媒の調製＞実施例3と同様の第1粉末3と実施例1と同様の第2粉末2をそれぞれ全量均一に混合し、水を加えてスラリーを調製した。そして実施例1と同様のモノリス担体基材を用意し、スラリーに浸漬後引き上げて余分なスラリーを吹き払い、乾燥 焼成してコート層を形成して本比較例の排ガス浄化用触媒を調製した。スラリーのコート量はモノリス担体基材1リットル当たり240gである。

【0062】（評価試験）それぞれの排ガス浄化用触媒を1.8Lのリーンバーンガソリンエンジンの排気系に装着し、実車5万km走行相当の耐久試験を行った。その後、NO<sub>x</sub> 吸蔵量を測定し、結果を比較例の結果を1とした場合の相対比で図8に示す。またそれぞれの排ガス浄化用触媒を0.8Lのリーンバーンガソリンエンジンの排気系に装着し、空燃比A/F＝2.2のリーン雰囲気中で常時運転しつつ、2分間隔で0.3秒間A/F＝1.2のリッチ雰囲気とするリッチパルスを入れて運転した時のNO<sub>x</sub> 還元量を、比較例の結果を1とした場合の相対比で図9に、またその時の硫黄被毒量を比較例の結果を1とした場合の相対比で図10に示す。

【0063】さらに、それぞれの排ガス浄化用触媒を1.8Lのリーンバーンガソリンエンジンの排気系に装着し、10/15モードで運転した時のNO<sub>x</sub> エミッシ



ョンを図11に示す。これらの結果より、各実施例の排ガス浄化用触媒は比較例に比べて高い $\text{NO}_x$ 浄化性能を示し、かつ硫黄被毒も少ないことが明らかである。すなわち比較例の排ガス浄化用触媒では、リーン雰囲気において水素の生成が無いために $\text{NO}_x$ の浄化が困難となり、かつ硫黄被毒により $\text{NO}_x$ 吸蔵材の $\text{NO}_x$ 吸蔵能が低下したのに対し、各実施例の排ガス浄化用触媒ではリーン雰囲気においても水素が生成し、これにより $\text{NO}_x$ の還元と硫黄被毒防止とが行われて高い $\text{NO}_x$ 浄化能を示したのである。

【0064】

【発明の効果】すなわち本発明の排ガス浄化用触媒によれば、 $\text{NO}_x$ 浄化能に優れ、かつ硫黄被毒が防止されるため、 $\text{NO}_x$ の排出量を格段に低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】試験例で用いた流通式反応器の構成説明図である。

【図2】試験例の結果を示し、リッチ雰囲気における各触媒の入ガス温度と出ガス水素濃度との関係を示すグラフである。

【図3】試験例の結果を示し、リーン雰囲気における各触媒の入ガス温度と出ガス水素濃度との関係を示すグラ

フである。

【図4】本発明の一実施例の排ガス浄化用触媒のコート層の模式的構成説明図である。

【図5】本発明の第3の実施例の排ガス浄化用触媒のコート層の模式的構成説明図である。

【図6】本発明の第4の実施例の排ガス浄化用触媒の模式的構成説明図である。

【図7】比較例の排ガス浄化用触媒のコート層の模式的構成説明図である。

10 【図8】実施例と比較例の触媒の $\text{NO}_x$ 吸蔵量の相対比を示す棒グラフである。

【図9】実施例と比較例の触媒の $\text{NO}_x$ 還元量の相対比を示す棒グラフである。

【図10】実施例と比較例の触媒の硫黄被毒量の相対比を示す棒グラフである。

【図11】実施例と比較例の触媒の $\text{NO}_x$ エミッションの相対比を示す棒グラフである。

【符号の説明】

1：第1粉末（モルデナイト） 2：第2粉末（Ba

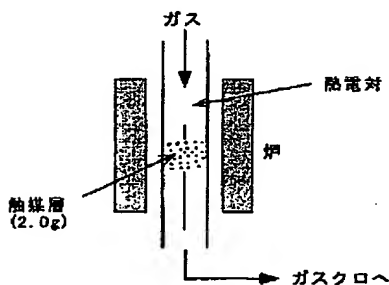
／アルミナ）

10：ジルコニア

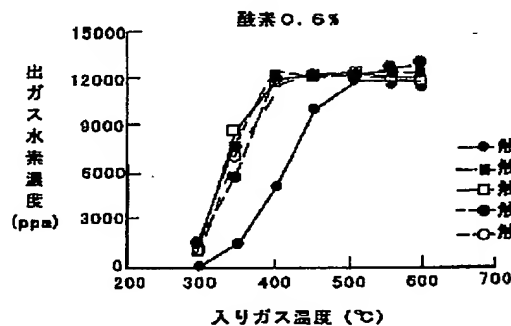
11：Rh

20：Pt

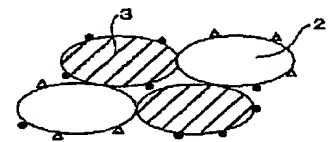
【図1】



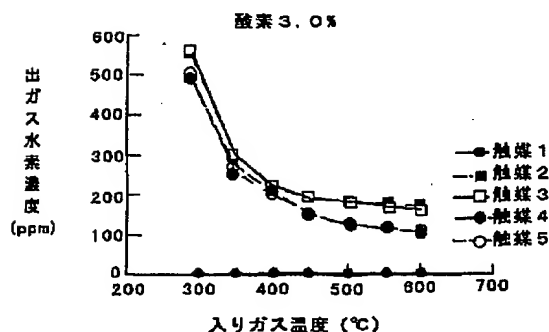
【図2】



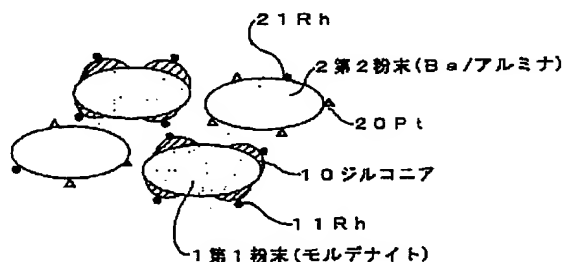
【図7】



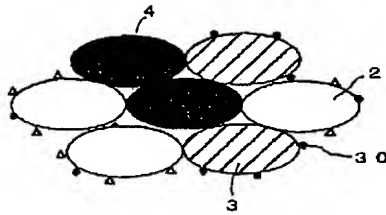
【図3】



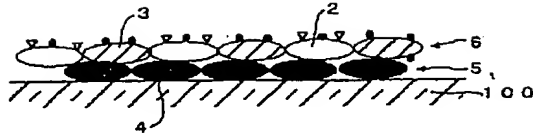
【図4】



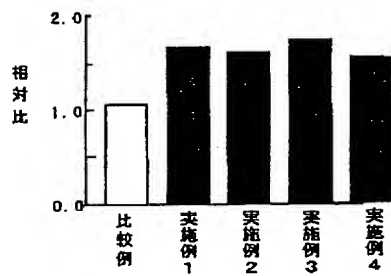
【図5】



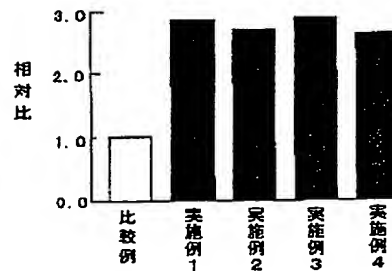
【図6】



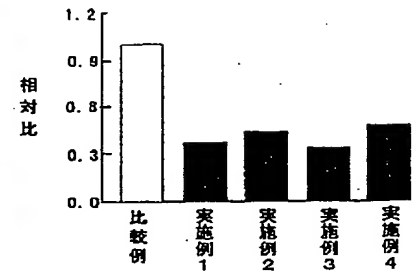
【図8】



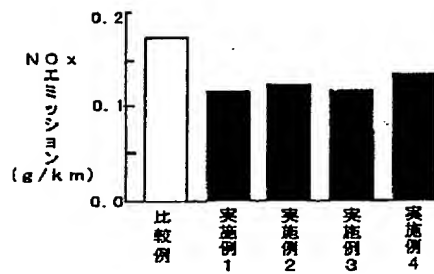
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

B 01 J 29/22

識別記号

ZAB

FI

B 01 D 53/36

102B

102H